

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-86220

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L			
	M			
21/308	B			
	E			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-229771	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成5年(1993)9月16日	(71) 出願人	000233169 株式会社日立マイコンシステム 東京都小平市上水本町5丁目22番1号
		(72) 発明者	上田 正幸 東京都小平市上水本町5丁目22番1号 株式会社日立マイコンシステム内
		(74) 代理人	弁理士 筒井 大和

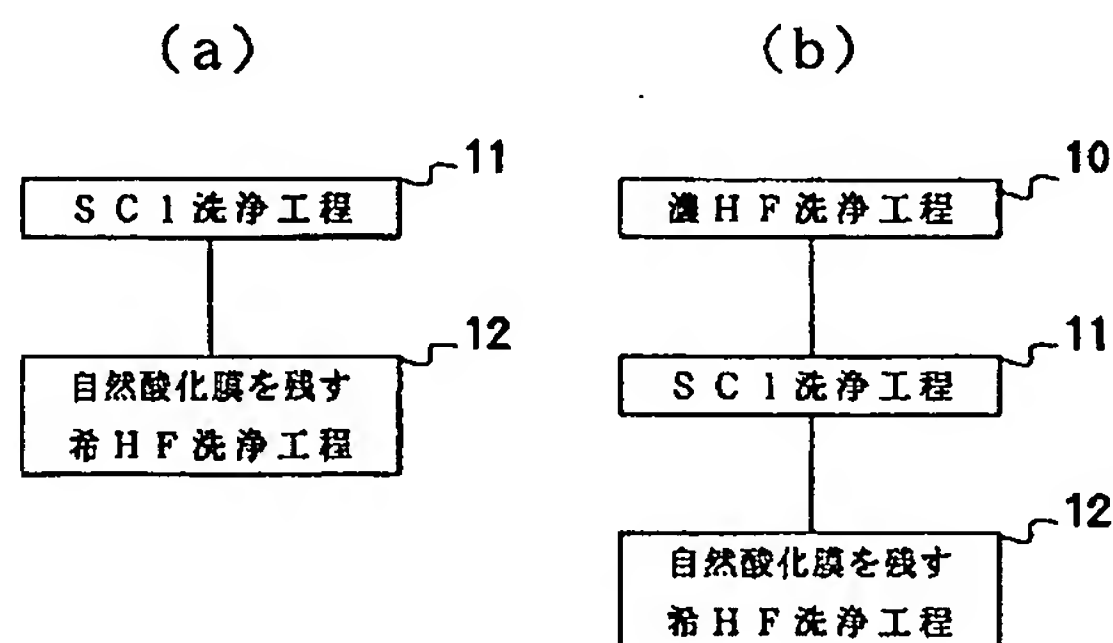
(54) 【発明の名称】 半導体ウエハの洗浄方法

(57) 【要約】

【目的】 半導体ウエハに対する付着異物が少なくかつ金属汚染の問題のない高洗浄度の洗浄技術を提供する。

【構成】 半導体ウエハを洗浄する際に、S C 1 洗浄工程において半導体ウエハに形成された自然酸化膜を、希 H F 洗浄工程で0.5~1.0 nm、好ましくは0.8 nm程度残す。したがって、S C 1 洗浄を行なうことにより、半導体ウエハの表面への異物、つまりパーティクルの付着が防止され、希 H F 洗浄を行なうことにより半導体ウエハに残存する金属汚染が防止される。さらに、自然酸化膜を所定の厚みだけ残すことにより、表面を親水性に保持して異物の付着が防止される。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合液を洗浄液として半導体ウエハを洗浄する SC1 洗浄工程と、0.5%前後のフッ酸溶液を洗浄液として、前記 SC1 洗浄工程で前記半導体ウエハに形成された自然酸化膜を0.5~1.0 nmの厚みだけ残して前記半導体ウエハを洗浄する希 HF 洗浄工程とを有する半導体ウエハの洗浄方法。

【請求項 2】 2.5~10%程度の濃度のフッ酸溶液を洗浄液として前記半導体ウエハを洗浄する濃 HF 洗浄を行なった後に、前記 SC1 洗浄工程と前記 HF 洗浄工程とを行なう請求項 1 記載の半導体ウエハの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体ウエハを製造する際のエピタキシャル層成長工程、酸化膜形成工程および不純物の拡散工程等に適用する半導体ウエハの洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エピタキシャル層成長工程、酸化膜形成工程および不純物の拡散工程等の半導体ウエハの製造工程の前処理として、従来、標準的に使用されている洗浄技術としては、RCA 洗浄がある。

【0003】 この RCA 洗浄にはアンモニア水 (NH_4OH) と過酸化水素水 (H_2O_2) と純水 (H_2O) との混合液を洗浄液とする SC1 洗浄、塩酸 (HCl) と過酸化水素水と純水との混合液を洗浄液とする SC2 洗浄、そしてフッ酸水溶液 (HF) を洗浄液とする HF 洗浄がある。

【0004】 前述した工程における半導体ウエハの前処理として標準的に使用されている洗浄方法は、SC1 洗浄を行なった後に、0.5%程度の濃度のフッ酸溶液を洗浄液とする希 HF 洗浄を1分程度行なうことである。

【0005】 また、ゲート酸化膜のようにパッド酸化膜を除去してシリコン基板を剥き出しにして、新たにシリコン酸化膜を形成する場合には、SC1 洗浄を行なった後に、2.5~10%程度の濃度のフッ酸溶液を洗浄液とする濃 HF 洗浄が行なわれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、本発明者は、半導体ウエハの洗浄方法について検討した。以下は、本発明者によって検討された技術であり、その概要は次のとおりである。

【0007】 すなわち、SC1 洗浄は、ウエハ表面を酸化するとともにエッチングする能力があるため、ウエハ付着異物つまりパーティクルを除去するのに効果的であるが、Fe、Zn等は除去しにくく金属汚染が残存する。そこで、この金属汚染を除去するために HF 洗浄が行なわれており、エピタキシャル成長工程等の前記半導体ウエハの前処理としては、通常、SC1 洗浄と希 HF 洗浄が行なわれている。

【0008】 SC1 洗浄で形成されるシリコン自然酸化膜は、その膜厚が安定であり、1.1 nm~1.2 nmである。一方、0.5%前後のフッ酸濃度、つまり1:99フッ酸の希 HF 洗浄のシリコン酸化膜に対するエッチングレートは室温で約 3 nm/min である。前記自然酸化膜を除去することと金属汚染を除去する目的から SC1 洗浄後の希 HF 洗浄の標準的な処理時間は約 1 分となっている。

【0009】 ところが、HF 洗浄でシリコン酸化膜が除去されウエハ表面が剥き出しになると、シリコン表面が化学的に活性化するので異物が付着し易くなる。また HF 洗浄でシリコン酸化膜を削ることにより、コロイド珪酸が生じてこれがウエハに付着して異物が増加することになる。特に、削れ量が多い濃 HF 洗浄ではこれが顕著である。

【0010】 また、ゲート酸化膜のようにパッド酸化膜を除去してシリコン基板を剥き出しにし新たにシリコン酸化膜を形成する場合には、従来、前述したように、前洗浄として、SC1 洗浄の次に濃 HF 洗浄を行なっているが、上述したように金属汚染については問題がないが、ウエハ付着異物は非常に多かった。

【0011】 一方、この付着物を低減するために濃 HF 洗浄処理を行なった後に SC1 洗浄を行なうと、付着異物は低減するが、やはり上述した理由で今度は金属汚染が問題となる。

【0012】 本発明の目的は、上述した問題点を解決して、付着異物が極めて少なくかつ金属汚染の問題もない高洗浄度のウエハ表面を作り出す洗浄技術を提供することにある。

【0013】 本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

【0014】

【課題を解決するための手段】 本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

【0015】 すなわち、本発明の半導体ウエハの洗浄方法は、アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合液を洗浄液とする SC1 洗浄工程と、0.5%前後のフッ酸溶液を洗浄液とする希 HF 洗浄工程とを有し、SC1 洗浄工程で半導体ウエハに形成された自然酸化膜を、希 HF 洗浄工程で0.5~1.0 nmの厚みだけ、好ましくは0.8 nmだけ残して洗浄する。

【0016】

【作用】 前記洗浄工程を有する本発明の半導体ウエハの洗浄方法にあつては、SC1 洗浄工程で半導体ウエハの表面に形成された自然酸化膜を、希 HF 洗浄工程で所定の厚みだけ残すようにしたので、半導体ウエハの表面は自然酸化膜により覆われて化学的に安定な状態の親水性となっており、異物が付着しにくくなる。また、SC1

洗浄工程で残存する金属汚染は、HF 洗浄工程において自然酸化膜を薄く除去することにより除去することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて詳細に説明する。

【0018】（実施例1）図1（a）は本発明の一実施例である半導体ウエハの洗浄方法を示す工程図であり、本発明は、図示するように、SC1 洗浄工程11と希HF 洗浄工程12とを有している。

【0019】このSC1 洗浄工程11では、アンモニア水と過酸化水素水と純水の混合液を洗浄液として半導体ウエハに対する洗浄が行なわれる。洗浄液は75～85℃程度に加熱され、所定の処理時間、通常10～20分程度の処理時間洗浄を行なう。このSC1 洗浄工程において、半導体ウエハの表面には1.1～1.2nmの膜厚のシリコン自然酸化膜が形成される。

【0020】希HF 洗浄工程12では、0.5%程度のフッ酸つまり1：99フッ酸濃度の希HF 洗浄液を用いて洗浄が行なわれる。この希HF 洗浄液を用いた洗浄では、シリコン酸化膜に対するエッチングレートは室温で3nm/minであり、従来では1分間洗浄作業がなされたが、本発明にあつては、10秒間だけ洗浄作業を行なうことにより、SC1 洗浄工程で半導体ウエハの表面に形成された自然酸化膜を0.8nmの厚みで残すことができる。このように、この実施例の洗浄シーケンスは、SC1 洗浄と希HF 洗浄10秒であり、半導体ウエハの表面に親水性を持たせることができる。

【0021】希HF 洗浄工程12で残す自然酸化膜の厚みは、希HF 洗浄液の濃度と処理時間とを調整することにより、制御することができ、前記実施例よりも薄く自然酸化膜を残すのであれば、前述と同様の濃度の1：99フッ酸を使用する場合には、処理時間を長くすることになる。

【0022】SC1 洗浄工程で半導体ウエハの表面に形成された自然酸化膜を、この表面に残留する金属汚染を除去するには、1.0nm程度の厚みとするように希HF 洗浄処理を行なうようにしても良い。1.0nmの厚みが残る程度まで希HF 洗浄しないと、金属汚染を除去することができない。

【0023】一方、自然酸化膜の厚みを0.5nm以下となる程度までHF 洗浄を行なうと、半導体ウエハの表面が化学的に活性化されて、ウエハの表面に異物が付着することになる。したがって、HF 洗浄工程で残す自然酸化膜の厚みは、1.0～0.5nmであり、好ましくは0.8nmである。

【0024】（実施例2）図1（b）は本発明の他の実施例である半導体ウエハの洗浄方法を示す工程図である。この洗浄方法は、ゲート酸化膜のようにパット酸化膜を除去してシリコン基板を剥き出しにし新たにシリコ

ン酸化膜を形成する際に適用される。

【0025】その場合には、2.5～10%のフッ酸濃度つまり1：19フッ酸の濃HF 洗浄工程10を、前述したSC1 洗浄工程11の前に行なう。この濃HF 洗浄工程10の処理時間は、除去する酸化膜の厚みによって調整される。したがって、この実施例における洗浄シーケンスは、濃HF 洗浄X分とSC1 洗浄と希HF 洗浄10秒である。この希HF 洗浄工程12における処理時間も、前記実施例と同様に残す酸化膜の厚みに応じて所定の時間に設定することができる。

【0026】図2および図3は、本発明の半導体ウエハの洗浄方法の実験データを示す図であり、図2は半導体ミラーウエハを洗浄したときのウエハへの付着異物（ $\phi 0.3\mu\text{m}$ 以上）のレベルを測定したデータを示す。

【0027】従来のように、SC1 洗浄の後に、希HF 洗浄処理を1分間行なった場合には、図2において符号Aで示すように、1つの半導体ウエハ当たり平均28個であったが、本発明の洗浄方法を実施した場合には、半導体ウエハに付着する異物は平均2.3個と激減した。

【0028】図2はSC1 洗浄工程11後における希HF 洗浄の処理時間とウエハに残存する金属汚染の関係を、少数キャリアライフタイム評価で調べたものである。SC1 洗浄後にHF 処理が行なわれない場合には、金属汚染が存在するが、HF 処理5秒でライフタイムは回復していることが分かる。

【0029】このように、従来の洗浄方法では半導体ウエハに粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上の異物が数十～数百個付着していたが、本発明の実施例にあつては、数個レベルにまで異物の付着数を低減することができる。そして、このように付着異物が低減されと、半導体集積回路のパターン欠陥、酸化膜欠陥も減少し、半導体素子の歩留りが向上した。

【0030】以上、本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

【0031】たとえば、実施例では1：99フッ酸濃度のHF 洗浄液を用いて10秒間だけ、SC1 洗浄後の半導体ウエハを洗浄するようにしたが、これよりも濃度の低い1：999フッ酸濃度のHF 洗浄液を用いて30秒だけHF 処理を行なうようにしても良い。SC1 洗浄工程で形成された自然酸化膜を0.5～1.0nm、好ましくは0.8nmの厚みで残すのであれば、フッ酸の濃度と処理時間は種々の値に設定することができる。

【0032】以上の説明では主として本発明者によってなされた発明をその利用分野であるVLSIやLSI等のシリコン半導体ウエハを洗浄するために適用した場合について説明したが、これに限定されるものではなく、たとえば、GaAs等の半導体ウエハの洗浄のためにも本発明を適用できる。

【0033】

【発明の効果】本願において開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、下記のとおりである。

【0034】(1) 半導体ウエハをSC1洗浄することにより、表面に自然酸化膜を形成しつつ付着異物の除去がなされる。

【0035】(2) SC1洗浄後にHF洗浄を行なうことで、SC1洗浄後の半導体ウエハの表面に残存する金属汚染を除去することができる。

【0036】(3) しかも、希HF洗浄においては、自然酸化膜を0.5~1.0nm、好ましくは0.8nm程度残すことにより、半導体ウエハの表面は親水性となり、希HF洗浄処理後に半導体ウエハに異物が付着することが防止される。

【0037】(4) したがって、付着異物がきわめて少なくかつ金属汚染の問題のない高洗浄度の表面を有する半

導体ウエハを得ることができる。

【0038】(5) このように付着異物が低減することから、半導体集積回路のパターン欠陥、酸化膜欠陥が減少して半導体素子の歩留りが向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)、(b) は本発明の半導体ウエハの洗浄方法の洗浄工程を示す工程図である。

【図2】本発明の洗浄方法を用いて洗浄したミラーウエハへのウエハ付着異物のレベルを、従来の洗浄方法と比較して示す比較グラフである。

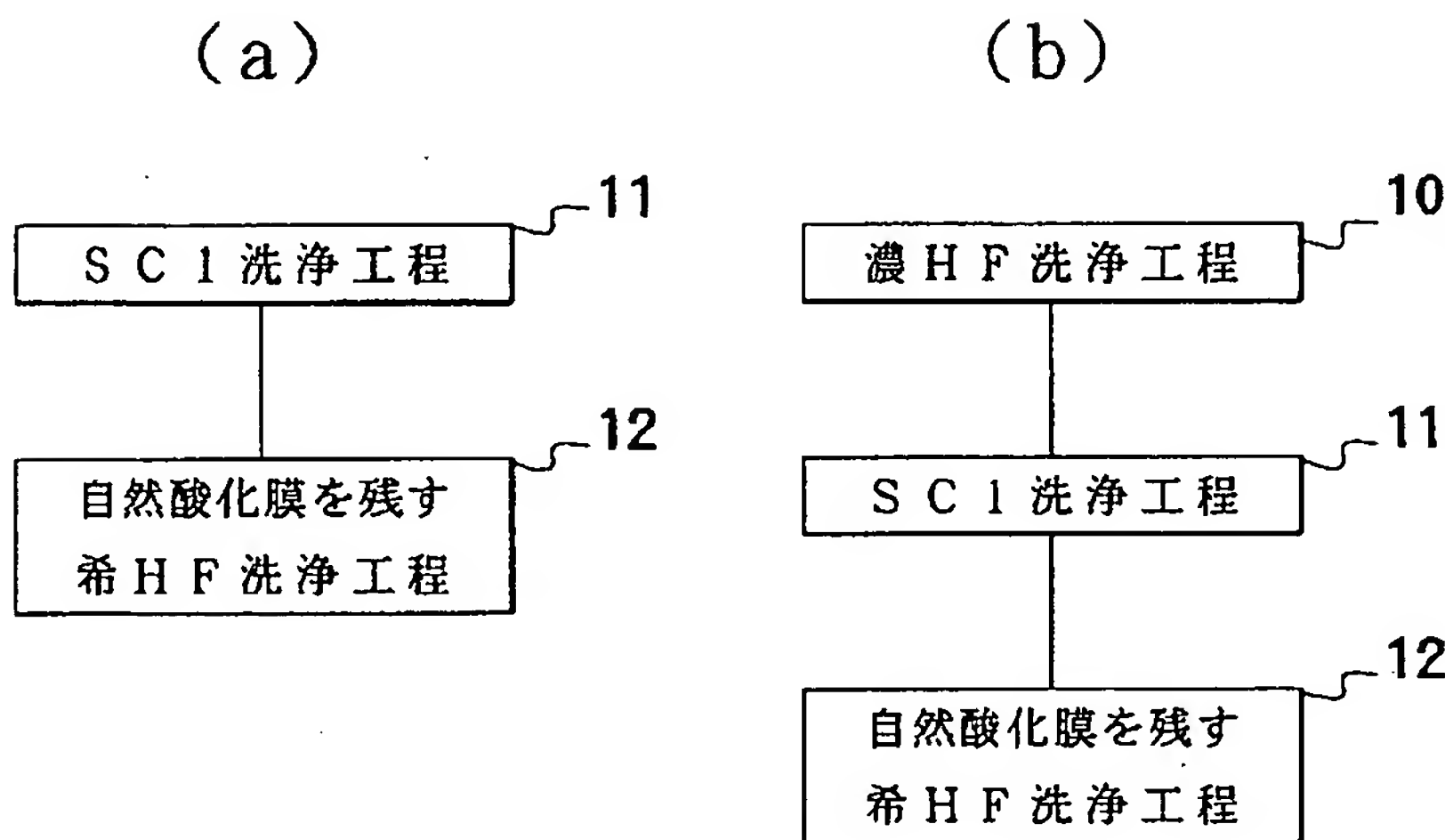
【図3】SC1洗浄を行なった後のHF洗浄の処理時間とライフタイムを示す比較グラフである。

【符号の説明】

- 10 濃HF洗浄工程
- 11 SC1洗浄工程
- 12 希HF洗浄工程

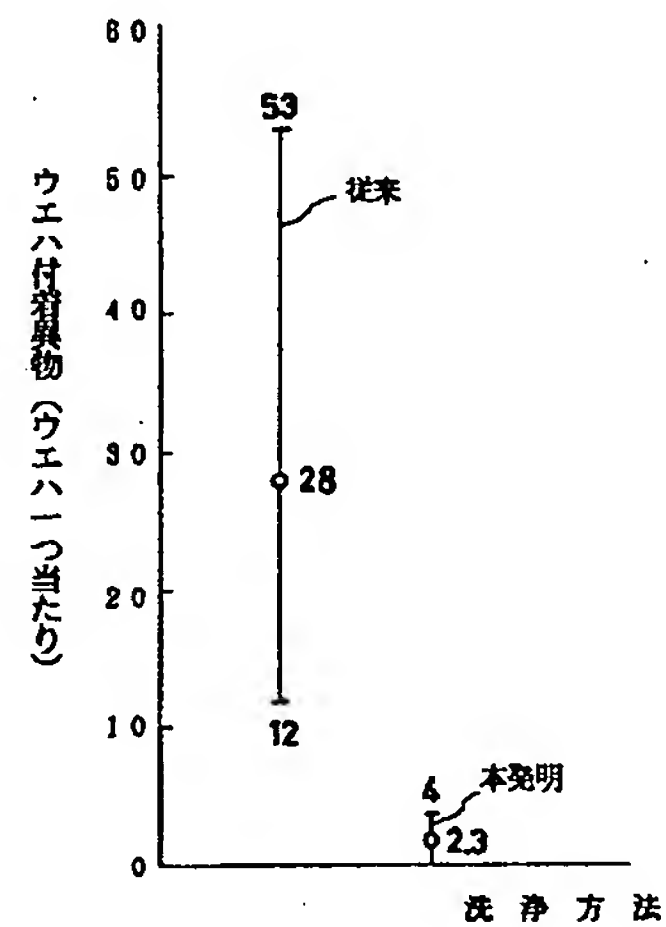
【図1】

図 1



【図2】

図 2



【図3】

図 3

